

## **English Abstract of FR2772042**

Antioxidant composition for the protection of products comprising a mixture of type I and/or type II anti-oxygen compounds in a solvent comprising one or more esters of one or more oils, is new.

Type I anti-oxygen compounds are those that are effective through binding with free radicals. Type II are those that work by complexing with metal salts present in trace amounts in fats. The solvent is preferably one of the following; (i) a methyl, (ii) ethyl, (iii) propyl, or (iv) butyl ester of colza (rapeseed), (v) sunflower, (vi) peanut, (vii) maize, (viii) or soya oil. The anti-oxygen compounds are preferably any of the following; (i) ascorbic and isoascorbic acids and their sodium and calcium salts; (a) 5,6-diacetyl ascorbic acid; (b) 6-palmitoyl ascorbic acid; (ii) extracts of natural origin, rich in tocopherols; (a) alpha, beta, and delta -tocopherols; (b) propyl, octyl and dodecyl gallates; (c) butyl hydroxy anisole; (d) butyl hydroxy toluene; (e) ethoxyquine; and (f) citric, malic, tartaric and phosphoric acids, and their salts. The compositions may further contain potentiators, particularly the following; (i) glyceride esters of organic acids; (ii) malic; (iii) tartaric; (iv) citric; (v) lactic; (vi) orthophosphoric and fumaric acids; and (vii) their fatty esters. The compositions may also contain one or more surfactants especially the following; (i) sorbitol; (ii) mannitol; (iii) polyethylene glycol, glycol; and (iv) their derivatives and mixtures. Preferably the compositions contain 5 - 70% of the anti-oxygen compound and 2 - 40% of a surfactant.

⑲ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

⑪ N° de publication :

**2 772 042**

(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

⑫ N° d'enregistrement national :

**97 15634**

⑤① Int Cl<sup>6</sup> : C 09 K 15/06, A 61 K 7/00, 47/08, A 23 K 3/00, D 21 H 21/38 // A 23 B 4/14

⑫

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

**A1**

②② Date de dépôt : 10.12.97.

③① Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la demande : 11.06.99 Bulletin 99/23.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥① Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦① Demandeur(s) : UNION DES FABRICANTS D'ALIMENTS COMPOSES Societe anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : BOUJU DERAMBURE BUGNION SA.

⑤④ COMPOSITION ANTI-OXYDANTE, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SES UTILISATIONS.

⑤⑦ L'invention concerne une composition anti-oxydante dans laquelle des composés antioxygène de type I et/ ou II peuvent être mélangés facilement dans un solvant comprenant un ou plusieurs dérivés d'une huile.

Elle concerne également les utilisations d'une telle composition anti-oxydante, notamment dans l'alimentation animale.

Elle concerne enfin une ration alimentaire comprenant une telle composition anti-oxydante.

FR 2 772 042 - A1



L'invention concerne une composition anti-oxydante, son procédé de préparation ainsi que les utilisations de cette composition.

5

Elle concerne également un adjuvant alimentaire comprenant une telle composition anti-oxydante.

10 Il est connu depuis longtemps que les produits alimentaires, en particulier la viande, peuvent subir au cours de leur stockage une dégradation due notamment à des réactions d'oxydation avec l'air ambiant.

15 De façon empirique, le fumage a été l'une des premières méthodes de protection contre l'oxydation. A l'époque bien évidemment, personne n'avait pu mettre en évidence que ce traitement permettait de bloquer trois des principaux mécanismes de l'oxydation :

- la réduction de la teneur en eau du produit;
- 20 - le blocage du fer de l'hème par coagulation, réduisant ainsi l'action catalytique de l'ion métallique; et
- la fixation des polyphénols contenus dans les fumées par la graisse de couverture de la viande, composés
- 25 bien connus pour leurs propriétés anti-oxygène.

D'autres peuples, notamment les romains, utilisaient de grandes quantités de plantes aromatiques et odoriférantes, comme le romarin. Ils ignoraient ce faisant

30 qu'ils préservaient leurs aliments de l'oxydation pour les mêmes raisons que le fumage, à savoir les acides polyphénoliques présents dans le romarin.

Les connaissances en la matière ont évolué depuis et il est maintenant bien connu que l'oxygène de l'air peut réagir spontanément avec un grand nombre de composés organiques et en particulier avec les corps gras.

5

Ce phénomène d'oxydation se traduit notamment par une fixation de molécules d'oxygène aux endroits "sensibles" du corps gras, par exemple au niveau de régions moléculaires comportant des doubles liaisons.

10

Cette réaction, de type radicalaire, est particulièrement fréquente dans les corps gras désaturés, mais peut apparaître également avec d'autres molécules, tels que vitamines, pigments, arômes et plus généralement tous composés présentant des doubles liaisons.

15

La réaction d'oxydation entraîne généralement une altération et une modification de la molécule, en donnant naissance à d'autres entités chimiques, tels que cétones, aldéhydes, acides.

20

Ces dérivés confèrent le plus souvent aux produits qui les contiennent une flaveur de rance. Le seuil de détection de tels composés est généralement très faible et leur présence, même en quantité infime, peut modifier considérablement les caractéristiques organoleptiques du produit, voire générer des substances toxiques pour le consommateur.

25

On a donc proposé d'ajouter aux produits susceptibles de subir de telles réactions des composés permettant de lutter contre l'oxydation, appelés généralement composés "antioxygène".

30

Les composés antioxygène, en fonction de leur mode d'action, peuvent être différenciés en deux catégories, appelées type I et type II.

5            La première catégorie (type I) comprend des produits qui se lient aux radicaux libres pour les inactiver. Il est connu en effet que les radicaux libres sont généralement des produits instables, de courte durée de vie mais très réactifs et capables de s'auto-entretenir.  
10 Les composés antioxygène de type I agissent en transformant les radicaux libres en composés inactifs.

Cette première catégorie comprend trois familles de composés.

15

La première famille comprend les composés possédant un caractère hydrophile. Des exemples de ces composés sont l'acide ascorbique, l'acide érythorbique et les sels de ces produits.

20

La seconde famille comprend les composés à caractère lipophile. Des exemples de tels composés sont les extraits d'origine naturelle riches en tocophérols, l'alpha-tocophérol et tous ses isomères de synthèse, le  
25 gamma-tocophérol de synthèse, le butylhydroxyanisol (BHA), le butylhydroxytoluène (BHT), l'éthoxyquine.

La troisième famille de composés antioxygène correspond aux composés plus ou moins lipophobes solubles  
30 dans les solvants organiques. Appartiennent à cette catégorie le gallate de propyle, le gallate d'octyle, le gallate de dodécyle.

La seconde catégorie (type II) comprend des composés antioxygène dont l'action n'est pas seulement liée à la transformation des radicaux libres, mais qui agissent également en formant des complexes avec les sels métalliques présents à l'état de traces dans les corps gras. Ces sels métalliques sont en effet des catalyseurs efficaces de la production de radicaux libres.

Appartiennent notamment au type II les agents chélatants, les acides citrique, tartrique et leurs esters organiques auxquels peuvent être rattachés les gallates de propyle, d'octyle, de dodécyle qui présentent la double activité de type I et II.

Une protection efficace contre l'oxydation fait donc généralement appel à des mélanges de produits antioxygène appartenant aux deux types I et II.

De tels mélanges permettent en effet de mieux limiter les réactions d'oxydation, en agissant selon plusieurs mécanismes.

De plus, ces mélanges présentent généralement une efficacité supérieure à celle obtenue avec les produits pris séparément, grâce à un effet de synergie.

De tels mélanges s'avèrent cependant difficiles à préparer en pratique. En effet, les deux types I et II renferment des produits lipophiles et des produits hydrophiles aux propriétés antagonistes vis-à-vis des solvants, et dont le mélange s'avère ardue.

De tels mélanges ont toutefois déjà été proposés.

Ils se différencient par le solvant utilisé.

5       Ainsi, un solvant huileux d'huile de soja a été  
utilisé pour préparer un mélange de BHA, de BHT et  
d'éthoxyquine.

10       L'addition dans le solvant huileux de produits  
tensio-actifs permet de plus la solubilisation d'une faible  
quantité de gallate de propyle.

15       L'addition dans le solvant huileux de certains  
composés antioxygène de type II, par exemple l'acide  
citrique, est également possible en utilisant des agents  
tensio-actifs à base d'ester de monoglycérides de cet  
acide.

20       Des préparations contenant des mélanges de produits  
antioxygène des types I et II ont également été proposés en  
utilisant comme solvant du 1, 2-propanediol.

25       Ainsi, des mélanges à base de produits antioxygène  
hydrophobes et lipophobes, tels que le gallate de propyle,  
d'octyle, de dodécyle, l'acide ascorbique, l'ascorbate de  
sodium ou de calcium ou le BHA ont pu ainsi être préparés.

30       Le 1, 2-propanediol permet également d'utiliser  
certains composés antioxygène de type II, tels que l'acide  
citrique.

30       On a également proposé des mélanges de composés  
antioxygène solubilisés dans des supports mixtes de 1, 2-  
propanediol et d'huile.

Le 1, 2-propanediol étant insoluble dans les corps gras, il est nécessaire dans ce cas d'utiliser des quantités importantes d'un agent tensio-actif pour rendre miscibles les deux solvants entre eux.

5

Ces mélanges présentent toutefois des inconvénients.

10 Tout d'abord, ces solvants ne permettent pas de mélanger n'importe quels composés antioxygène.

Les composés antioxygène pouvant être mélangés dans un support huileux et/ou le 1, 2-propanediol sont même relativement limités.

15

Dans certains cas, notamment ceux où les mélanges comprennent des solvants huileux, il n'est pas possible d'utiliser une quantité suffisamment importante de composés antioxygène de type II à caractère hydrophile pour obtenir des résultats satisfaisants.

20

Ces mélanges doivent de plus être utilisés en quantités importantes pour être efficaces, compte-tenu de la solubilité limitée des produits actifs.

25

De plus, la viscosité relativement élevée de ces mélanges empêche généralement une utilisation par aspersion sur les produits à protéger.

30

Les mélanges contenant du 1, 2-propanediol limitent également l'utilisation des composés antioxygène liposolubles à ceux qui peuvent se répartir de façon homogène au sein de la masse des corps gras.



En outre, la fraction de 1, 2-propanediol très peu soluble dans les graisses et huiles peut se décanter et entraîner des phénomènes d'inappétence du produit alimentaire dans lequel le mélange de composés antioxygène a été introduit.

De plus, le 1, 2-propanediol n'est autorisé comme additif par les législations en vigueur que dans les aliments pour bovins.

Enfin, les mélanges contenant à la fois du 1, 2-propanediol et un solvant huileux ne permettent généralement pas de préparer des mélanges de composés antioxygène répondant aux demandes qualitatives et/ou quantitatives des utilisateurs.

L'invention a pour but de répondre aux inconvénients de l'art antérieur ci-dessus, en proposant une composition anti-oxydante dans laquelle les mélanges de composés antioxygène de type I et/ou II peuvent être réalisés de façon aisée, et ce pour la plupart des composés antioxygène connus, et dans laquelle les concentrations en principes actifs sont faibles pour une efficacité satisfaisante.

Selon un autre aspect, l'invention a pour objet un procédé de préparation d'une telle composition anti-oxydante.

L'invention vise également les utilisations de cette composition anti-oxydante, notamment dans un adjuvant alimentaire comprenant une telle composition anti-oxydante.

L'invention concerne tout d'abord une composition anti-oxydante.

5 La composition anti-oxydante de l'invention, destinée à protéger les produits susceptibles de subir une dégradation de leurs caractéristiques par réaction avec l'oxygène, comprend un mélange de composés antioxygène de type I et/ou II solubilisés dans un solvant comprenant un ou plusieurs esters d'une ou plusieurs huiles.

10 Selon un mode de réalisation, l'huile est choisie parmi les huiles végétales, notamment l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile de maïs, l'huile de soja, ainsi que les mélanges de celles-ci.

15 Le composé ester peut être choisi parmi notamment les esters méthylique, éthylique, propylique ou butylique des huiles ci-dessus.

20 Selon un mode d'exécution, le solvant comprend un ester méthylique d'huile de colza.

25 Selon un autre mode d'exécution, le solvant comprend un ester méthylique d'huile de tournesol.

La composition anti-oxydante de l'invention peut comprendre un seul ester.

30 En variante, elle peut comprendre un mélange de plusieurs esters différents de la même huile, ou de plusieurs esters de type identique d'huiles différentes.

Par exemple, la composition de l'invention peut comprendre un ester méthylique d'huile de colza et un ester méthylique d'huile de tournesol.

5           La composition de l'invention peut également comprendre un ester méthylique d'huile de colza et un ester éthylique d'huile de colza.

10           Les esters d'huile peuvent être préparés par des méthodes conventionnelles.

          On pourra se référer par exemple aux procédés décrits dans la norme ISO 5509 (International Standardization Organization, 1er Edition - 10-15, 1978) ;  
15           aux procédés de préparation des esters méthyliques d'acides gras décrits dans la méthode IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), 5e Edition, méthode II-0-19, 1964 ; aux procédés de préparation des esters méthyliques décrits dans la publication German Standard Methods  
20           (D.G.F.) section C-VI, -II-A, 1988.

          La composition anti-oxydante de l'invention peut comprendre de plus un ou plusieurs agents possédant un effet potentialisateur de l'action des composés  
25           antioxygène.

          De tels agents potentialisateurs sont notamment les esters glycéridiques d'acides organiques.

30           D'autres agents potentialisateurs utilisables sont par exemple les acides malique, tartrique, citrique, lactique, orthophosphorique, fumarique, les esters d'acides gras de ces produits, ainsi que les dérivés ou mélanges de ceux-ci.

Un exemple d'agent potentialisateur utilisable est le monooléate d'acide citrique.

5           La composition anti-oxydante de l'invention peut comprendre de plus un ou plusieurs agents tensio-actifs.

10           Les agents tensio-actifs sont des produits connus en tant que tels et déjà utilisés en tant qu'additifs alimentaires.

15           Les agents tensio-actifs utilisables peuvent être choisis parmi ceux autorisés en alimentation. Par exemple, l'agent tensio-actif peut être choisi parmi les alcools, les esters, ainsi que les dérivés et/ou mélanges de ces produits.

20           Ainsi, l'agent tensio-actif peut être du sorbitol, du mannitol, du polyéthylèneglycol, du glycérol, un dextrane.

25           L'agent tensio-actif peut également être choisi parmi les esters de polyoxyéthylène sorbitane, notamment le monolaurate, le monooléate, le monopalmitate, le monostéarate, le tristéarate.

30           D'autres esters utilisables en tant qu'agent tensio-actif comprennent le ricinoléate de glycéryl polyéthylène glycol, les esters polyéthylèneglycoliques d'acide gras, notamment d'huile de soja, les esters glycérol polyéthylèneglycoliques d'acide gras de suif, les esters partiels de polyglycérol d'acide gras de ricin polycondensés.

D'autres agents tensio-actifs utilisables comprennent les éthers, notamment les éthers de polyglycérol et d'alcools obtenus par réduction des acides oléique et palmitique, ainsi que les sucro-esters et sucro-glycérides.

La composition anti-oxydante de l'invention peut comprendre un agent tensio-actif ou un mélange de plusieurs des agents tensio-actifs décrits dans ce qui précède.

La concentration en agents tensio-actif et potentialisateur est généralement déterminée en fonction du degré de solubilité des composés antioxygène dans le solvant, de façon à obtenir une concentration en composé antioxygène minimale pour une efficacité maximale.

La composition anti-oxydante de l'invention comprend plusieurs composés antioxygène. Ces composés antioxygène peuvent être choisis parmi ceux autorisés dans les législations en vigueur, pour une utilisation en tant qu'additif dans les compositions alimentaires.

Des exemples de composés antioxygène utilisables comprennent notamment l'acide ascorbique ou isoascorbique ou un dérivé de ceux-ci, notamment l'ascorbate ou l'isoascorbate de sodium ou l'ascorbate ou l'isoascorbate de calcium, l'acide diacétyl-5, 6-ascorbique, l'acide palmityl-6-ascorbique, les extraits d'origine naturelle riches en tocophérols, l'alpha-tocophérol, le gamma-tocophérol, le delta-tocophérol, le gallate de propyle, d'octyle ou de dodécyle, le butylhydroxyanisol, le butylhydroxytoluène, l'éthoxyquine, l'acide citrique, malique, tartrique, phosphorique ainsi que les sels de ces produits.

Bien que la composition anti-oxydante de l'invention soit particulièrement bien adaptée pour le mélange de composés antioxygène de type I et/ou II, il est également envisageable que la composition de l'invention ne comporte qu'un seul composé antioxygène.

La composition anti-oxydante de l'invention peut comprendre, en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition, de 5 % à 70 % de composés antioxygène.

La quantité de solvant dans la composition de l'invention dépend notamment des composés antioxygène utilisés. Généralement, le solvant est présent en une quantité, exprimée en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition, variant entre 15 % et 70 %.

Dans la variante d'exécution selon laquelle un ou plusieurs agents potentialisateurs et un ou plusieurs agents tensio-actifs sont utilisés, les quantités, exprimées en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition, peuvent varier entre 2 % et 30 % en agent potentialisateur et 2 % et 40 % en agent tensio-actif.

Un exemple de composition anti-oxydante selon l'invention comprend, en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition :

- 6 % de gallate de propyle ;
- 15 % de BHT ;
- 10 % de BHA ;
- 49 % d'ester méthylique d'huile de colza ;
- 20 % de monooléate de polyoxyéthylène sorbitane.

Un autre exemple de composition anti-oxydante selon l'invention comprend, en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition,

- 5           - 6 % de gallate de propyle ;
- 15 % de BHT ;
- 10 % de BHA ;
- 44 % d'ester méthylique d'huile de colza ;
- 20 % de monooléate de polyoxyéthylène sorbitane ;
- 10          - 5 % de monooléate d'acide citrique.

Selon un autre aspect, l'invention vise également un procédé de préparation d'une composition anti-oxydante comprenant un mélange de produits anti-oxygène de type I  
15 et/ou II solubilisés dans un solvant.

Le procédé de l'invention se caractérise en ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- 20           - préparer une première solution par mélange d'un ou plusieurs composés antioxygène à caractère hydrophile avec éventuellement un ou plusieurs agents tensio-actifs et éventuellement un ou plusieurs agents potentialisateurs, sous agitation et à une température comprise entre 50°C et 90°C ;
- 25           - préparer une seconde solution par mélange d'un ou plusieurs composés antioxygène à caractère lipophile avec un ester d'une huile, sous agitation et à une température comprise entre 50°C et 90°C, éventuellement avec un ou plusieurs agents potentialisateurs et/ou tensio-actifs ;
- 30           - mélanger, à une température comprise entre 50°C et 90°C et sous agitation, la première et la seconde solution.

L'invention a également pour objet les utilisations de la composition anti-oxydante de l'invention et des esters définis dans ce qui précède.

5 D'une façon générale, la composition anti-oxydante de l'invention est utile pour la protection des produits susceptibles de subir une dégradation de leurs caractéristiques par réaction avec l'oxygène, notamment l'oxygène de l'air.

10

Elle peut être utilisée sous forme liquide, directement introduite dans le produit à protéger ou pulvérisée sur celui-ci.

15

En variante, la composition anti-oxydante peut être absorbée sur un support solide mélangé au produit à protéger.

20

Des supports solides utilisables comprennent les supports inertes à structures alvéolaire, minérales ou organiques.

25

La composition anti-oxydante de l'invention peut, en variante, servir à l'enrobage des produits auxquels elle est destinée.

30

Par exemple, la composition de l'invention peut être pulvérisée sur des granulés tournant sur eux-mêmes, par exemple dans un malaxeur, de façon à déposer une couche sensiblement uniforme de la composition anti-oxydante sur la surface externe des granulés.



Une utilisation de la composition de l'invention est de lutter contre l'oxydation des matières premières et des produits finis utilisés dans l'alimentation animale.

5            Une autre utilisation de la composition de l'invention est de lutter contre l'oxydation des produits destinés à la préparation du papier, carton et produits similaires.

10           Une autre utilisation de la composition de l'invention est de lutter contre l'oxydation des matières premières et produits finis utilisés dans les industries cosmétiques ou pharmaceutiques.

15           Plus généralement, les esters définis dans ce qui précède, notamment les esters d'huile de colza et/ou de tournesol, sont utiles comme solvant pour solubiliser un ou plusieurs composés antioxygène de type I et/ou II.

20           L'invention vise enfin un adjuvant alimentaire.

            L'adjuvant alimentaire selon l'invention, pour l'alimentation animale, se caractérise en ce qu'il comprend au moins une composition anti-oxydante selon l'invention.

25           L'adjuvant de l'invention peut comprendre de 0,01 % à 30 %, exprimé en pourcentage en poids par rapport au poids total du produit, de composition anti-oxydante selon l'invention.

30           Selon un mode de réalisation, l'adjuvant alimentaire peut comprendre, exprimé en pourcentage en poids par rapport au poids total du produit :

- de 0,01 % à 30 % d'une ou plusieurs compositions anti-oxydantes telles que définies dans ce qui précède ;
- de 99,99 % à 70 % de céréales et/ou sous-produits de céréales.

5

L'adjuvant alimentaire de l'invention peut être introduit dans une ration alimentaire comprenant par exemple du soja, des protéines animales et/ou végétales, à une dose variant entre 1 g/kg et 10 g/kg.

10

La ration alimentaire selon l'invention est particulièrement adaptée à l'alimentation du bétail, notamment des vaches laitières, de la volaille, des porcs, des ovins, des animaux exotiques et des animaux de compagnie.

15

Des avantages et caractéristiques supplémentaires de l'invention apparaîtront encore dans la description qui suit d'exemples de réalisation de l'invention.

20

#### Exemple 1

Préparation d'une composition anti-oxydante de formulation (pourcentages en poids pour 100 g de produit) :

25

- Gallate de propyle	6
- BHT	15
- BHA	10
- Ester méthylique d'huile de colza	49
- Monooléate de polyoxyéthylène sorbitane	20

30

200 kg de monooléate de polyoxyéthylène sorbitane sont introduits et portés à une température de 70°C dans une première cuve chauffante de 2 000 litres munie d'un agitateur à palettes.

5

60 kg de gallate de propyle sont ensuite ajoutés et le mélange est maintenu sous agitation à la température de 70°C pendant 20 minutes.

10

490 kg d'ester méthylique d'huile de colza sont versés dans une seconde cuve chauffante et portés à 70°C sous agitation.

15

150 kg de BHA en poudre et 100 kg de BHTA en poudre sont ensuite versés sous agitation dans la seconde cuve, en utilisant un couloir vibrant commercialisé par la société STOLZ (France) et en maintenant la température à 70°C.

20

L'agitation est poursuivie pendant 10 minutes après la fin de l'addition du BHT et du BHA, en maintenant le chauffage.

25

Le contenu de la première cuve est ensuite versé dans la seconde cuve et l'ensemble des solutions est maintenu pendant 30 minutes sous agitation, en coupant l'alimentation du chauffage de la cuve.

#### Exemple 2.

30

Préparation d'une composition anti-oxydante de formulation (pourcentages en poids pour 100 g de produit) :

- Gallate de propyle

6

	- BHT	15
	- BHA	10
	- Ester méthylique d'huile de colza	44
	- Monooléate de polyoxyéthylène	
5	sorbitane	20
	- Monooléate d'acide citrique	5

200 kg de monooléate de polyoxyéthylène sorbitane sont introduits et portés à une température de 70°C dans  
10 une première cuve chauffante de 2 000 litres munie d'un agitateur à palettes.

60 kg de gallate de propyle sont ensuite ajoutés et le mélange est maintenu sous agitation à la température de  
15 70°C pendant 20 minutes.

440 kg d'ester méthylique d'huile de colza sont versés dans une seconde cuve chauffante.

20 150 kg de BHA en poudre et 100 kg de BHT en poudre sont ensuite versés sous agitation dans la seconde cuve, en utilisant le même couloir vibrant que dans l'exemple 1 ci-dessus, en maintenant la température à 70°C.

25 L'agitation est encore poursuivie pendant 10 minutes après la fin de l'addition du BHT et du BHA.

30 50 kg d'ester de monooléate d'acide citrique sont ensuite versés sous agitation dans la seconde cuve, en maintenant la température à 70°C pendant 15 minutes.

Le contenu de la première cuve est ensuite versé dans la seconde cuve et l'ensemble des solutions est

maintenu pendant 30 minutes sous agitation, en coupant l'alimentation du chauffage de la cuve.

# REVENDICATIONS

1. Composition anti-oxydante, destinée à protéger les produits susceptibles de subir une dégradation de leurs caractéristiques par réaction avec l'oxygène, comprenant un mélange de composés antioxygène de type I et/ou II solubilisés dans un solvant comprenant un ou plusieurs esters d'une ou plusieurs huiles.

2. Composition anti-oxydante selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'huile est une huile végétale.

3. Composition anti-oxydante selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que l'huile est choisie notamment parmi l'huile de colza, l'huile de tournesol, l'huile d'arachide, l'huile de maïs, l'huile de soja, ainsi que les mélanges de celles-ci.

4. Composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que l'ester est choisi notamment parmi les esters méthylique, éthylique, propylique, butylique.

5. Composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le solvant comprend un ester méthylique d'huile de colza.

6. Composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le solvant comprend un ester méthylique d'huile de tournesol.

7. Composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le solvant

comprend un mélange d'un ester méthylique d'huile de colza et d'un ester méthylique d'huile de tournesol.

5           8. Composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le solvant comprend un mélange d'un ester méthylique d'huile de colza et d'un ester éthylique d'huile de colza.

10           9. Composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un ou plusieurs agents tensio-actifs.

15           10. Composition anti-oxydante selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est choisi dans le groupe comprenant les alcools, notamment le sorbitol, le mannitol, le polyéthylèneglycol, le glycol, ainsi que les dérivés ou mélanges de ces produits.

20           11. Composition anti-oxydante selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent tensio-actif est choisi dans le groupe comprenant les esters, notamment les esters de polyoxyéthylène sorbitane, notamment le monolaurate, le monooléate, le monopalmitate, 25 le monostéarate, le tristéarate, le ricinoléate de glycéryl polyéthylène glycol, les esters polyéthylèneglycoliques d'acides gras, notamment d'huile de soja, les esters glycérol-polyéthylèneglycoliques d'acides gras de suif, les esters partiels de polyglycérol d'acides gras de ricin 30 polycondensés, ainsi que les dérivés ou mélanges de ces produits.

12. Composition anti-oxydante selon la revendication 9, caractérisée en ce que l'agent tensio-

actif est choisi dans le groupe comprenant les éthers, notamment les éthers de polyglycérol et d'alcools obtenus par réduction des acides oléique et palmitique, ainsi que les sucro-esters et sucro-glycérides.

5

13. Composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que des composés antioxygène utilisables comprennent notamment l'acide ascorbique ou isoascorbique, l'ascorbate ou isoascorbate de sodium, l'ascorbate ou isoascorbate de calcium, l'acide diacétyl-5, 6-ascorbique, l'acide palmityl-6-ascorbique, les extraits d'origine naturelle riches en tocophérols, l'alpha-tocophérol, le gamma-tocophérol, le delta-tocophérol, le gallate de propyle, le gallate d'octyle, le gallate de dodécyle, le butylhydroxyanisol, le butylhydroxytoluène, l'éthoxyquine, l'acide citrique, malique, tartrique, phosphorique, ainsi que les sels de ces produits.

20

14. Composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'elle comprend de plus un ou plusieurs agents potentialisateurs.

25

15. Composition selon la revendication 14, caractérisée en ce que l'agent potentialisateur est choisi dans le groupe comprenant les esters glycéridiques d'acides organiques.

30

16. Composition anti-oxydante selon la revendication 14, caractérisée en ce que des agents potentialisateurs utilisables comprennent les acides malique, tartrique, citrique, lactique, orthophosphorique, fumarique, les esters d'acides gras de ces produits,



notamment le monooléate d'acide citrique, ainsi que les dérivés ou mélanges de ceux-ci.

5           17.   Composition   anti-oxydante   selon   l'une  
quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce  
qu'elle comprend, en pourcentage en poids par rapport au  
poids total de la composition, de 5 % à 70 % de composés  
antioxygène.

10           18.   Composition   anti-oxydante   selon   l'une  
quelconque des revendications 1 à 17, caractérisée en ce  
qu'elle comprend, en pourcentage en poids par rapport au  
poids total de la composition, de 15 % à 70 % de solvant.

15           19.   Composition   anti-oxydante   selon   l'une  
quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée en ce  
qu'elle comprend, en pourcentage en poids par rapport au  
poids total de la composition, de 2 % à 40 % d'agent  
tensio-actif.

20           20.   Composition   anti-oxydante   selon   l'une  
quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée en ce  
qu'elle comprend, en pourcentage en poids par rapport au  
poids total de la composition, de 2 % à 30 % d'agent  
25   potentialisateur.

30           21.   Composition   anti-oxydante   selon   l'une  
quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce  
qu'elle comprend, en pourcentage en poids par rapport au  
poids total de la composition :

- 6 % de gallate de propyle ;
- 15 % de BHT ;
- 10 % de BHA ;
- 49 % d'ester méthylique d'huile de colza ;

- 20 % de monooléate de polyoxyéthylène sorbitane.

22. Composition anti-oxydante selon l'une  
quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée en ce  
5 qu'elle comprend, en pourcentage en poids par rapport au  
poids total de la composition :

- 6 % de gallate de propyle ;
- 15 % de BHT ;
- 10 % de BHA ;
- 10 - 44 % d'ester méthylique d'huile de colza ;
- 5 % de monooléate d'acide citrique ;
- 20 % de monooléate de polyoxyéthylène sorbitane.

23. Composition anti-oxydante selon l'une  
15 quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée en ce  
qu'elle se présente sous forme liquide.

24. Composition selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 23, caractérisée en ce qu'elle peut être  
20 pulvérisée.

25. Composition selon l'une quelconque des  
revendications 1 à 24, caractérisée en ce qu'elle est  
absorbée sur un support solide.

25

26. Composition selon la revendication 25,  
caractérisée en ce que le support solide comprend les  
structures inertes alvéolaires, minérales ou organiques.

30 27. Procédé de préparation d'une composition anti-  
oxydante comprenant un mélange de produits antioxygène de  
type I et/ou II solubilisés dans un solvant, caractérisé en  
ce qu'il comprend les étapes consistant à :

- préparer une première solution par mélange d'un ou plusieurs composés antioxygène à caractère hydrophile avec éventuellement un ou plusieurs agents tensio-actifs et éventuellement un ou plusieurs agents potentialisateurs, sous agitation et à une température comprise entre 50°C et 90°C ;

- préparer une seconde solution par mélange d'un ou plusieurs composés antioxygène à caractère lipophile dans un ester d'une huile, sous agitation et à une température comprise entre 50°C et 90°C, éventuellement avec un ou plusieurs agents potentialisateurs et/ou tensio-actifs ;

- mélanger, à une température comprise entre 50°C et 90°C et sous agitation la première et la seconde solution.

28. Utilisation d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, pour la protection des produits susceptibles de subir une dégradation de leurs caractéristiques par réaction avec l'oxygène de l'air.

29. Utilisation selon la revendication 28, pour lutter contre l'oxydation des matières premières et produits finis utilisés dans l'alimentation animale.

30. Utilisation selon la revendication 28, pour lutter contre l'oxydation des produits destinés à la préparation du papier, carton et produits similaires.

31. Utilisation selon la revendication 28, pour lutter contre l'oxydation des matières premières et produits finis utilisés dans les industries cosmétiques ou pharmaceutiques.

32. Utilisation, comme solvant pour solubiliser un ou plusieurs composés antioxygène de type I et/ou II, d'un ester d'une huile selon l'une quelconque des revendications 2 à 8.

5

33. Adjuvant alimentaire, destiné à l'alimentation animale, caractérisé en ce qu'il comprend au moins une composition anti-oxydante selon l'une quelconque des revendications 1 à 26.

10

34. Adjuvant selon la revendication 33, caractérisé en ce qu'il comprend de 0,01 % à 30 % exprimé en pourcentage en poids par rapport au poids total du produit, d'une ou plusieurs compositions anti-oxydantes.

15

35. Adjuvant selon la revendication 33 ou 34, caractérisé en ce qu'il comprend, exprimé en pourcentage en poids par rapport au poids total du produit :

20 - de 99,99 % à 70 % de céréales et/ou sous-produits de céréales;

- de 0,01 % à 30 % d'une ou plusieurs compositions anti-oxydantes.

25 36. Adjuvant selon l'une quelconque des revendications 33 à 35, caractérisé en ce qu'il est introduit dans une ration alimentaire, à une dose variant entre 1 g/kg et 10 g/kg.

30 37. Adjuvant selon l'une quelconque des revendications 33 à 36, destiné à l'alimentation du bétail, notamment des vaches laitières, de la volaille, des porcs, des ovins, des animaux exotiques, des animaux de compagnie.

INSTITUT NATIONAL

de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLERAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIREétabli sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement  
nationalFA 551276  
FR 9715634

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	YANISHLIEVA N V ET AL: "Effects of antioxidants on the stability of triacylglycerols and methyl esters of fatty acids of sunflower oil." FOOD CHEMISTRY, vol. 54, no. 4, 1995, pages 377-382, XP002075818 Inst. of Organic Chem., Cent. of Phytochem., Bulgarian Acad. of Sci., 1113 Sofia, Bulgaria	1-4,6, 23,28,32
A	* le document en entier * ----	27
X	WO 96 07632 A (RAISION TEHTAAT OY AB ;LAEMSAE MERJA (FI)) 14 mars 1996	1-6,23, 28,32
A	* page 4; exemple 7 * ----	27
A	WO 92 00019 A (KALAMAZOO HOLDINGS INC) 9 janvier 1992 * le document en entier * ----	1-37
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 097, no. 012, 25 décembre 1997 & JP 09 208986 A (OKATSUNE SHOJI KK;TAMA SEIKAGAKU KK; YOKOHAMA YUSHI KOGYO KK), 12 août 1997 * abrégé * -----	1-37
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C09K A23L A23K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
28 août 1998		Shade, M
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		